

# ALKALI DEVELOPMENT TYPE PHOTOCURABLE GLASS PASTE COMPOSITION AND PRODUCTION OF PLASMA DISPLAY PANEL PARTITION WALL USING THE SAME

**Patent number:** JP2000319548  
**Publication date:** 2000-11-21  
**Inventor:** MIYAKE HIROTO; MARUO KATSUYA  
**Applicant:** DAICEL CHEM  
**Classification:**  
**- International:** C08F2/46; C08F220/32; C08F224/00; C08K3/40; C08L101/08; C09C1/00; C09D5/00; C09D133/06; G03F7/027; G09F9/30; H01J9/02; H01J11/02; C08F2/46; C08F220/00; C08F224/00; C08K3/00; C08L101/00; C09C1/00; C09D5/00; C09D133/06; G03F7/027; G09F9/30; H01J9/02; H01J11/02; (IPC1-7): C09D5/00; C08F2/46; C08F220/32; C08F224/00; C08K3/40; C08L101/08; C09C1/00; C09D133/06; G03F7/027; G09F9/30; H01J9/02; H01J11/02  
**- european:**  
**Application number:** JP19990129484 19990511  
**Priority number(s):** JP19990129484 19990511

**Report a data error here**

## Abstract of JP2000319548

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an alkali development type photocurable glass paste composition capable of stably forming a high-definition partition wall pattern onto a substrate for large-area plasma display panels in good yield and productivity without causing problems such as worsening of working environment. **SOLUTION:** This composition comprises (A) a copolymer resin obtained by adding an alicyclic epoxy group-containing unsaturated compound to an acid group of a part of a copolymer obtained from a (meth)acrylic acid ester and a compound containing an unsaturated group and having at least one or more acid groups, (B) a photopolymerization initiator, (C) a photopolymerizable monomer, (D) a diluting solvent and (E) glass frit.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-319548

(P 2000-319548A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 09 D 5/00

C 09 D 5/00

C 2H025

C 08 F 2/46

C 08 F 2/46

4J002

220/32

220/32

4J011

224/00

224/00

4J037

C 08 K 3/40

C 08 K 3/40

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 8

OL

(全 10 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-129484

(22) 出願日

平成11年5月11日 (1999. 5. 11)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 三宅 弘人

広島県大竹市玖波6-8-2

(72) 発明者 圓尾 且也

広島県大竹市玖波4-4-1

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物及びそれを用いたプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大面積のプラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁パターンを、作業環境の悪化等の問題もなく、歩留り良く、かつ生産性良く、安定して形成できるアルカリ現像型光硬化性を提供する。

【解決手段】 (A) (メタ)アクリル酸エステルと、不飽和基を含有し且つ少なくとも1個以上酸基を有する化合物から得られた共重合体の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた共重合樹脂、

(B) 光重合開始剤、(C) 光重合性モノマー、(D) 希釈溶剤、及び (E) ガラスフリットを含有してなるアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を含有することを特徴とするアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

(A) (メタ)アクリル酸エステル(a)と、不飽和基を含有し且つ少なくとも1個以上の酸基を有する化合物

(b) から得られた共重合体(c)の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)を触媒存在下に付加させた共重合樹脂、(B) 光重合開始剤、(C) 光重合性モノマー、(D) 希釈溶剤、(E) ガラスフリット

【請求項2】 更にリン酸化合物(F)及びセラミック粉末(G)を含有することを特徴とする請求項1記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

【請求項3】 更に黒色顔料(H)を含有することを特徴とする請求項1または2記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

【請求項4】 共重合樹脂(A)が、重量平均分子量5,000~50,000、酸価50~150mg KOH/gを有し、かつその二重結合当量が、400~2,000であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

【請求項5】 酸価100mg KOH/g以上の共重合樹脂(A)と、酸価100mg KOH/g以下の共重合樹脂(A)を混合して使用することを特徴とする請求項4に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

【請求項6】 ガラスフリット(E)のガラス転移点が、300~550℃である請求項1に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

【請求項7】 黒色顔料(H)が、Fe、Cr、Mn、Coの酸化物の1種又は2種以上を主成分として含む金属酸化物顔料であり、かつ該金属酸化物顔料を、ガラスフリット(E)100重量部に対して、3~100重量部の割合で含有する請求項3に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれかに記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物をプラズマディスプレイパネル用ガラス基板上にコーティングする工程、該コーティング層を活性光線により所定のパターンに応じて選択的に露光する工程、アルカリ性水溶液により現像して上記コーティング層の未露光部を除去する工程、及び現像後の上記コーティング層を焼成する工程を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)の隔壁を形成するための、アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物、及びそれを用

いたプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 プラズマディスプレイパネル(PDP)は、前面・後面二枚のガラス基板とガラス製の隔壁(バリアーリブ)で仕切られてできた多数のセルの内底面に、蛍光体を塗布し、ガス放電により発光させることにより、前面に映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造、駆動方法によって、DC型とAC型に分類される。DC型PDPにおいては、各セル空間は、格子状の隔壁により区画され、一方、AC型PDPにおいては、各セル空間は、ガラス基板面に平行に列設されたU字管状の隔壁により区画されるが、いずれにおいても、セル空間の区画は、隔壁によりなされている。この隔壁は、放電セル間の誤放電やクロストークがなく、良好な表示が行われるように、発光放電を一定の領域内に制限するためのものであり、その高さ、幅、パターンギャップによって、均一な放電空間を保持すると共に、パネル全体の機械的強度を高める機能を有している。

【0003】 そのため、プラズマディスプレイパネルにおいて、高い発光輝度を得るためには、放電ガス空間はできるだけ広く取り、隔壁はできるだけ薄くする必要がある。すなわち、縦横比(アスペクト比)の大きな、幅が狭く背の高い、十分な強度を有する隔壁を形成する必要がある。従来、プラズマディスプレイパネルの隔壁は、一般に、ガラスフリットの光硬化性樹脂ペースト等をスクリーン印刷法を用いてパターンニングした後、焼成により有機物を燃焼させて、ガラス隔壁を形成していた。スクリーン印刷法を用いてパターンニングを行う場合、膜厚が厚いために数回に分けて印刷(重ね塗り)する必要がある。重ね塗り中にスクリーンのたるみ、スクジの圧力調整の設定等が非常に困難であり、ずれが生じて隔壁の不良率が増える。また、プラズマディスプレイパネルに要求される大画面化、及びパターンの高精細化に対しては、従来のスクリーン印刷法では、熟練度を要し、また印刷時におけるかすれやしみ、スクリーンの伸縮に起因する位置合わせ精度等の問題があり、隔壁の不良率が増えるという問題があった。

【0004】 そこで、スクリーン印刷法に代わり得る隔壁形成方法として、フォトリソグラフィ法が提案されている(例えば、特開平2-165538号参照)。また、紫外線硬化時におけるハレーションを防止するために、黒色顔料を添加することも提案されている(例えば、特開平6-144871号参照)。フォトリソグラフィ法は、紫外線硬化型ガラスペースト材料をガラス基板上にコーティングし、露光、現像によって、隔壁パターンを形成するものである。しかしながら、従来知られているものは、有機溶剤現像型のものであり、光硬化後の未硬化部の除去(即ち、現像)には大量の現像液を

使用し、作業環境の悪化や経済的な問題があるため、このような問題のない非有機溶剤現像型の開発が望まれており、アルカリ性水溶液状態で現像可能な紫外線硬化型ガラスペースト材料が提案されている。

【0005】アルカリ現像可能な隔壁形成方法として、特開平10-72240号に記載されている。この方法は、グリシジル(メタ)アクリレートと、酸基含有アクリル樹脂に付加反応させた樹脂を使用している。しかしながら、実質的には、モノマーの有害性から見て、グリシジルの使用のみ可能であるため、感度及び解像度が低い点が問題となる。更に、樹脂のガラス転移点 $T_g$ が低いために、露光前のタックを取る(指触乾燥状態にすること。)過程に長時間を要したり、最終工程である焼成時にパターンが歪む問題があった。

【0006】ところで、紫外線硬化型樹脂組成物を、作業環境保護の点において、有用な手段であるアルカリ現像タイプにするためには、紫外線硬化性樹脂として、カルボキシル基を有する高分子化合物を用いることが一般的に知られている。しかしながら、プラズマディスプレイパネルの隔壁形成に用いられるガラスペースト組成物に、カルボキシル基を有する高分子化合物を配合した場合、得られるペーストの粘度安定性が極めて悪く、実用に適さない。すなわち、ガラスペースト組成物の粘度安定性が悪い場合、縦横比の大きな一定の隔壁パターンを安定して形成することが困難になり、プラズマディスプレイパネルにおいては、その性能上大きな問題になる。また、組成物のゲル化や流動性の低下により、塗布作業性が悪くなるという問題もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記したような問題が無く、フォトリソグラフィ技術により、容易にかつ歩留り良く、大面積、高精細の安定した隔壁パターンを形成できるプラズマディスプレイパネル用の、アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供することにある。さらに、本発明の目的は、作業環境の悪化等の問題もなく、フォトリソグラフィ技術により、大面積のプラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁パターンを歩留り良く、かつ生産性良く、経済的に形成できるプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ガラスペースト組成物に配合する樹脂として、酸基含有アクリル系樹脂にエポキシ基を有する脂環式不飽和化合物を反応させて得た共重合樹脂を用いることにより、アルカリ性水溶液に可溶性とすると共に、光硬化で画像形成を行うことにより高感度で且つ解像性に優れ、高精度なガラス隔壁を作れることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の第1は、下記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を含有することを特徴とするアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

(A)(メタ)アクリル酸エステル(a)と、不飽和基を含有し且つ少なくとも1個以上の酸基を有する化合物

(b)から得られた共重合体(c)の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)を触媒存在下に付加させた共重合樹脂、(B)光重合開始剤、(C)光

重合性モノマー、(D)希釈溶剤、(E)ガラスフリット

本発明の第2は、更にリン酸化合物(F)及びセラミック粉末(G)を含有することを特徴とする本発明の第1に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。本発明の第3は、更に黒色顔料(H)を

含有することを特徴とする本発明の第1または2に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。本発明の第4は、共重合樹脂(A)が、重量平均

分子量5,000~50,000、酸価50~150mg KOH/gを有し、かつその二重結合当量が、400~2,000であることを特徴とする本発明の第1に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供

する。本発明の第5は、酸価100mg KOH/g以上の共重合樹脂(A)と、酸価100mg KOH/g以下の共重合樹脂(A)を混合して使用することを特徴とする本発明の第4に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。本発明の第6は、ガラス

フリット(E)のガラス転移点が、300~550℃である本発明の第1に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。本発明の第7は、黒色顔

料(H)が、Fe、Cr、Mn、Coの酸化物の1種又は2種以上を主成分として含む金属酸化物顔料であり、かつ該金属酸化物顔料を、ガラスフリット(E)100重量部に対して、3~100重量部の割合で含有する本

発明の第3に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。本発明の第8は、本発明の第1~7のいずれかに記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物をプラズマディスプレイパネル用ガラス

基板上にコーティングする工程、該コーティング層を活性光線により所定のパターンに応じて選択的に露光する工程、アルカリ性水溶液により現像して上記コーティ

ング層の未露光部を除去する工程、及び現像後の上記コーティング層を焼成する工程を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の組成物は、下記の成分及び組成比により構成される。(B)、(C)の組成比は共重合樹脂(A)100重量部に対する重量部、

(F)、(G)、(H)の組成比はガラスフリット(E)100重量部に対する重量部である。(A)、(B)、(C)の和に対し、上記成分(E)、(F)、

(G)、(H)の和が0.1~50倍、好ましくは0.5~10倍の比率で配合する。

(A) (メタ)アクリル酸エステル(a)と、不飽和基を含有し少なくとも1個以上の酸基を有する化合物(b)から得られた共重合体(c)の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)を、触媒存在下に付加させて得られる共重合樹脂。

(B) 光重合開始剤: 1~50重量部、好ましくは5~20重量部。

(C) 光重合性モノマー: 1~100重量部、好ましくは20~100重量部。

(D) 希釈溶剤: ペースト塗布方法に応じて、適宜の量的割合で配合することができる。また、アクリル系及びシリコン系の消泡・レベリング剤を添加することもできる。

(E) ガラスフリット: 10~1,000重量部、好ましくは50~500重量部。

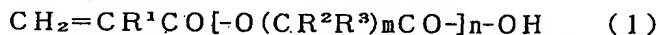
(F) リン酸化合物: 0.1~10重量部、好ましくは0.5~2重量部。

(G) セラミック粉末: 0.1~300重量部、好ましくは1~100重量部。さらに好適な態様においては、

(H) 黒色顔料、好ましくはFe、Cr、Mn、Coの酸化物の1種以上を主成分として含む金属酸化物黒色顔料: 1~300重量部、好ましくは3~100重量部。

【0011】光重合開始剤(B)が、上記範囲未満になれば、硬化が不十分となり、上記範囲を超えると貯蔵安定性に欠ける。光重合性モノマー(C)が、上記範囲未満になれば、硬化が不十分となり、上記範囲を超えると解像度が低下し、且つ貯蔵安定性に欠ける。リン酸化合物(F)が、上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の強度が不十分となり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。セラミック粉末(G)が、上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の強度が不十分となり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。黒色顔料(H)が、上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の光透過が生じて機能を果たさなくなり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。更に、(E)、(F)、(G)、(H)の総和量が、(A)、(B)、(C)の総和量に対し上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の強度が不十分となり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。

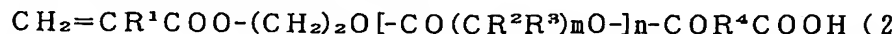
\*40



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々水素原子、メチル基またはエチル基を表す。

mは4~8の整数、nは1~10の整数を表す。なお、m個のR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。)

下記的一般式(2)で表される変性不飽和モノカ※



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々水素原子、メチル基またはエチル基を表す。

50

\*【0012】本発明のガラスペースト組成物に用いる共重合樹脂(A)としては、(メタ)アクリル酸エステル(a)と、不飽和基を含有し少なくとも1個以上の酸基を有する化合物(b)とから得られた共重合体(c)の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)又は脂環式エポキシ基含有不飽和化合物とグリシジルメタクリレート等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物(d')の混合物を付加させた変性共重合体である。

【0013】上記の(メタ)アクリル酸エステル(a)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類; これら水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類のカプロカクトン変性物; ジエチレングリコール(メタ)アクリレートメチルエーテル、ジエチレングリコール(メタ)アクリレートエチルエーテル、ジエチレングリコール(メタ)アクリレートイソオクチルエーテル、トリエチレングリコール(メタ)アクリレートフェニルエーテル、トリエチレングリコール(メタ)アクリレートメチルエーテル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートメチルエーテル等のアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノエーテル類等が挙げられる。

【0014】不飽和基を含有し且つ少なくとも1個以上の酸基を有する化合物(b)としては、(メタ)アクリル酸; ビニルフェノール; 不飽和基とカルボン酸の間に鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸、例えばβ-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸; 下記一般式(1)~(3)の変性不飽和モノカルボン酸などが挙げられる。

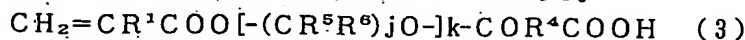
【0015】下記一般式(1)で表される変性不飽和モノカルボン酸は、(メタ)アクリル酸をラクトン変性した化合物である。

※ルボン酸は、ヒドロキシアリル(メタ)アクリレート(ここでは、アルキルがエチルの例である。)をラクトン変性した化合物の末端水酸基を酸無水物により酸変性させたラクトン変性物である。

また、R<sup>4</sup>は炭素数1~10の2価の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素、炭素数1~6の2価の脂環式飽和又は不飽和炭

化水素直、p-キシレン、フェニレン基等を表す。mは4～8の整数、nは1～10の整数を表す。なお、m個のR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。）

【0016】下記の一般式(3)で表される変性不飽和\*



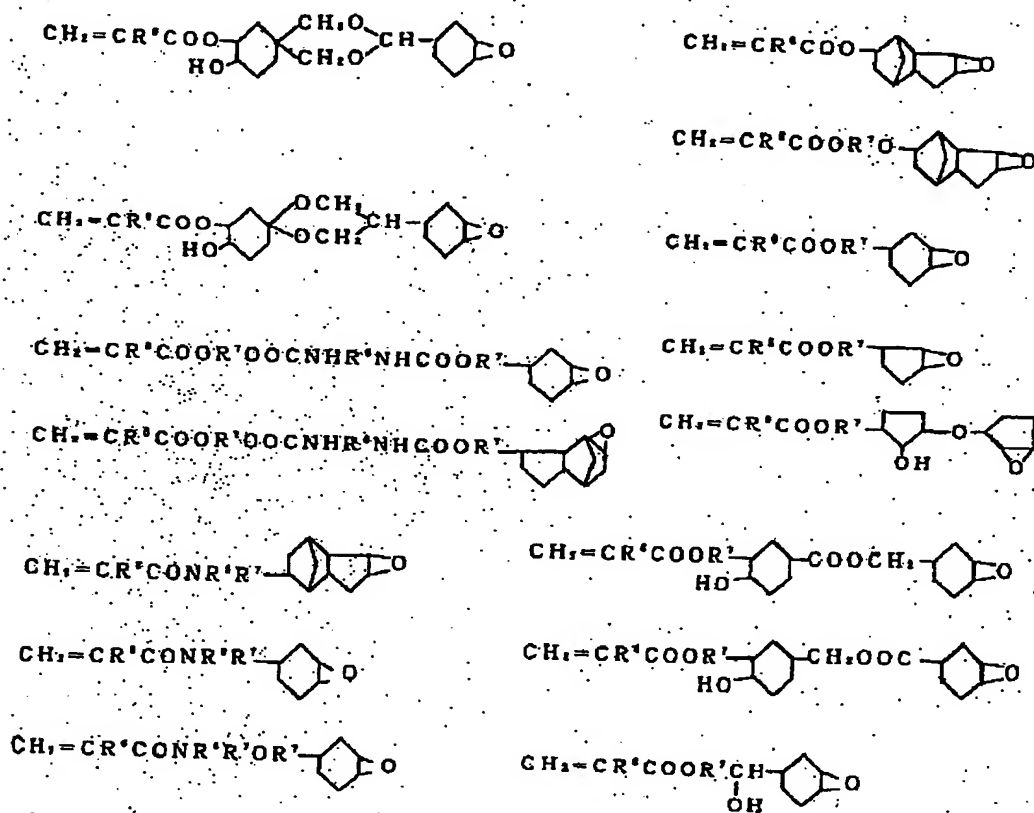
(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、各々水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表す。また、R<sup>4</sup>は、炭素数1～10の2価の脂肪族飽和、又は不飽和炭化水素、炭素数1～6の2価の脂環式飽和又は不飽和炭化水素直、p-キシレン、フェニレン基等を表す。j及びkは、1～10の整数を表す。なお、j個のR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。)酸無水物としては、マレイン酸等のようにカルボキシル基を、分子中に2個以上含むものの無水物であってもよい。また、上記各種の変性不飽和モノカルボン酸は単独で用いても混合して用いてもよい。 ※

\*モノカルボン酸は、アクリル酸にアルキレンオキシドを付加させるなどの方法により得られたエーテル結合を有する化合物の末端水酸基を酸無水物により酸変性したものである。

※【0017】次に、上記モノマーから得られた共重合物(c)の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物(d)を付加することにより、(A)成分の共重合体が得られる。脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)としては、1分子中に1個のラジカル重合性の不飽和基と、脂環式エポキシ基とを有する化合物である。具体的には、例えば、下記一般式(4)等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられる。これらのエポキシ基含有不飽和化合物(d)は、単独で用いても2つ以上併用してもよい。

【0018】

【化1】



(4)

【0019】(各一般式中、R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>7</sup>は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素を示し、R<sup>8</sup>は炭素数1～10の2価の炭化水素を示し、mは1～10の整数を示す。)

【0020】脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)にはエポキシ基含有脂肪族不飽和化合物(d')を混合して使用することができる。エポキシ基含有脂肪族不飽和化合物(d')

物(d')としては、1分子中に1個のラジカル重合性の不飽和基と、脂肪族エポキシ基とを有する化合物であり、具体的には、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等の脂肪族含有不飽和化合物が挙げられる。これらのエポキシ基含有脂肪族不飽和化合物(d')は、(d)と単独で用いても2つ以上併用してもよい。脂環式エポキシ基含有

不飽和化合物(d)にエポキシ基含有脂肪族不飽和化合物(d')を混合する場合には、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d) 100重量部に0~100重量部、好ましくは0~50重量部混合して使用される。

【0021】得られた共重合樹脂(A)は、重量平均分子量5,000~50,000、好ましくは6,000~30,000、酸価50~150mg KOH/g、好ましくは80~150mg KOH/g、及び二重結合当量(不飽和基1モル当りの樹脂重量(g))400~2,000、好ましくは800~1,500のものをを用いることができる。共重合樹脂(A)の分子量が5,000より低い場合には、現像時のガラスコーティング層の密着性に悪影響を与え、一方、50,000より高い場合、現像性の劣化が生じ、現像不良を生じ易いので好ましくない。単一の共重合樹脂(A)を用いる場合、酸価が50mg KOH/gより低い場合、現像性の劣化が生じ、現像不良を生じ易く、一方、150mg KOH/gより高い場合、現像時にガラスコーティング層の密着性の劣化や、光硬化部(露光部)の溶解が生じるので好ましくない。混合の共重合樹脂(A)を用いる場合、酸価が100mg KOH/g以下のものの酸価は0~100mg KOH/gであり、100mg KOH/g以上のものの酸価は100~250mg KOH/gであり、混合物の酸価は50~150mg KOH/gである。さらに、二重結合当量が400よりも小さい場合、焼成時に残渣が残る易くなり、一方、2,000よりも大きい場合、現像時の作業余裕度が狭く、また光硬化時に高露光量を必要とするので好ましくない。

【0022】光重合開始剤(B)としては、ベンゾイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-オンなどの芳香族アシル化合物類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリ-プロチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン類；キサントン類；1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどの公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0023】また、これらの光重合開始剤(B)は、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの三級アミン類のような公知慣用の光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。

【0024】本発明の組成物において、光重合性モノマー(C)は、組成物の光硬化性の促進及び現像性を向上させるために用いる。光重合性モノマー(C)としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタアクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ、ジ、トリ又はそれ以上のポリエステルなどがあり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0025】本発明の組成物に用いる希釈溶剤(D)は、組成物を希釈することによりペースト化し、容易に塗布工程を可能とし、次いで乾燥させて造膜し、接触露光を可能とするために用いられる。希釈溶剤(D)の使用量は、現像時の従来の有機溶媒の使用量に比べて非常に少なく、希釈溶剤(D)は乾燥により除去され、現像工程には入ってこない。希釈溶剤(D)は、大幅に改善される。希釈溶剤(D)は、ペースト塗布方法に応じて、所望のペースト粘度が得られるように、適宜の量的割合で配合される。希釈溶剤(D)は、共重合樹脂(A)を製造する段階の溶媒をそのまま使用することができる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリ



コール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】また、希釈溶剤(D)にはアクリル系及びシリコン系の消泡・レベリング剤を添加することもできる。具体的には、ピクケミー・ジャパン社製BYKシリーズのもの等が挙げられる。

【0027】ガラスフリット(E)の組成(重量%)は、 $PbO: 60 \sim 80\%$ 、 $B_2O_3: 1 \sim 20\%$ 、 $SiO_2: 1 \sim 15\%$ 、 $Al_2O_3: 1 \sim 10\%$ (これらの合計は100%である。)のものが好ましい。また解像度の点からは、平均粒径 $20 \mu m$ 以下のもの、好ましくは $5 \mu m$ 以下のものが好ましい。また、ガラスフリット(E)としては、焼成して得られるガラスの体膨張係数 $\alpha(300^\circ C) = 7.0 \sim 9.0 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 、ガラス転移点 $300 \sim 550^\circ C$ を与えるものが好ましい。本発明の組成物では、組成物の粘度安定性(保存安定性)向上のため、必要に応じてガラスフリット(E)100重量部に対して、0.1～5重量部の割合でリン酸化合物(F)を添加することができる。

【0028】リン酸化合物(F)としては、リン酸、亜リン酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】前記セラミック粉末(G)としては、アルミナ、ムライト、コーゼライト、ジルコン、ジルコニア、チタン酸鉛等の種々のセラミック粉末を用いることができる。

【0030】また、本発明のガラスペースト組成物では、露光時におけるハレーションを防止し、また焼成後の隔壁の黒色度を向上させるために、ガラスフリット(E)100重量部に対して3～100重量部の割合で黒色顔料(H)を添加できる。黒色顔料(H)としては、Fe、Cr、Mn、Coの酸化物の1種又は2種以上を、主成分として含む金属酸化物を好適に用いることができる。黒色顔料(H)の平均粒径は、解像度の点から $20 \mu m$ 以下のもの、好ましくは $5 \mu m$ 以下のものが好ましい。

【0031】本発明のガラスペースト組成物は、スクリーン印刷法、バーコーター、ブレードコーターなど適宜の塗布方法で、プラズマディスプレイパネルのガラス基板上に塗布される。次に、指触乾燥性を得るために、熱風循環式乾燥炉等で希釈溶剤を蒸発させる。このようにコーティングした後、露光及び現像する工程を、1回又

は複数回繰り返して、所定の厚み及びアスペクト比の隔壁パターンを形成した後、焼成を行う。

【0032】露光工程としては、所定の露光パターンを有するフォトマスクを用いた接触露光、及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは、接触露光が好ましい。また、露光環境としては、真空中又は窒素雰囲気下が好ましい。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。

【0033】現像工程としては、スプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム等のアルカリ金属水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン水溶液などのアルカリ性水溶液が好適に用いられるが、現像液によって、組成物中の共重合樹脂(A)がケン化、溶解され、未硬化部(未露光部)が除去されれば良く、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

【0034】焼成工程においては、現像後の基板を、空气中又は窒素雰囲気下で $450 \sim 600^\circ C$ で加熱処理して、隔壁パターンを形成する。またこの時、空气中で $400 \sim 500^\circ C$ に加熱して樹脂等の有機物を燃焼、除去する工程を途中に入れることが好ましい。

【0035】本発明のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を使用すれば、作業環境の悪化等の問題もなく、大面積のプラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁パターンを、歩留り良く、かつ生産性良く、安定して形成できる。

#### 【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、部及び%とあるのは、特に断りがない限り、全て重量基準である。

#### 【0037】合成例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた内容積2リットルのセバブルフラスコに、ジ#プロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MPDG)250gを導入し、 $110^\circ C$ に昇温後、アクリル酸(b-1)150g、メチルメタクリレート(a-1)160g、MPDG230g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO)21.7gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー(以下、共重合体のことをいう。)(c-1)を合成した。反応は窒素雰囲気下で行われた。次に、上記幹ポリマー(c-1)の溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(d-1)(ダイセル化学工業社製サイクロマーA200)210g、トリフェニルホスフィン2.1g、メチルヒドロキノン1.0gを加えて、 $100^\circ C$ で10時間反応させ



た。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOH-mg/g、二重結合当量450、重量平均分子量15,000の硬化性樹脂溶液(A-1)を得た。なお、ジ#プロピレングリコールモノメチルエーテルは希釈剤(0-1)の働きをする。

#### 【0038】合成例2

合成例1と同じ反応器に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MFDG)250gを導入し、110℃に昇温後、アクリル酸(b-1)75g、メタクリル酸(b-2)90g、メチルメタクリレート(a-1)145g、MFDG230g、及び10  
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO)21.7gを、共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー(c-2)を合成した。次に、上記幹ポリマー(c-2)の溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(d-1)(ダイセル化学工業社製サイクロマーA200)210g、トリフェニルホスフィン2.1g、メチルヒドロキノン1.0gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、  
空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOH-mg/g、二重結合当量450、重量平均分子量15,500  
の硬化性樹脂溶液(A-2)を得た。

#### 【0039】合成例3

合成例1と同じ反応器に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MFDG)250gを導入し、110℃に昇温後、メタクリル酸(b-1)179g、メチルメタクリレート(a-1)131g、MFDG230g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO)21.7gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー(c-3)を合成した。次に、上記幹ポリマー(c-3)の溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(d-1)(ダイセル化学工業社製サイクロマーA200)210g、トリフェニルホスフィン2.1g、メチルヒドロキノン1.0g加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOH-mg/g、二重結合当量450、重量平均分子量16,500の硬化性樹脂溶液(A-3)を得た。

#### 【0040】比較合成例1

合成例1と同じ反応器に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MFDG)250gを導入し、110℃に昇温後、メタクリル酸(b-1)179g、メチルメタクリレート(a-1)177g、MFDG230g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO)21.7gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー(c-4)を合成した。次に、上記幹ポリマー(c-4)溶液に、グリシジルメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーG)164g、トリフェニルホスフィン1.7g、メチルヒドロキノン1.0gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOH-mg/g、二重

結合当量450、重量平均分子量16,500の硬化性樹脂溶液(A-4)を得た。

#### 【0041】実施例1～3、比較例1

上記合成例1～3、及び比較合成例1にて得られた共重合樹脂(A)の溶液を用い、下記の表1に示す組成比にて(B)～(H)成分を配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉し、ペースト化を行った。この際、使用するガラスフリット(B)としては、PbO 60%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%、SiO<sub>2</sub>15%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5% (組成比)、平均粒径2.5μmのもので、焼成後のガラスの体膨張係数 $\alpha$ (300℃)= $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移点445℃のものを使用した。また、黒色顔料としては、平均粒径1μmのCu、Cr、Mn系の酸化物を使用した。上記で得られたアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を用い、1時間及び24時間後の粘度を測定して保存安定性(粘度安定性)を評価した。また、上記アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を用いてガラス基板上にプラズマディスプレイパネル用の隔壁を形成し、乾燥後のタック性(指触テスト)、感度(ストーファー21段ステップタブレット使用)、現像性(現像後、基板の直接目視による観察、及び基板裏面からの透過光による目視観察)、焼成後の隔壁のライン形状について評価した。隔壁の形成は、以下の手順で行った。まず、調製後1時間経過後の組成物を、ガラス基板上に300メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面に塗布した後、熱風循環式乾燥炉を用い、90℃で20分間乾燥して皮膜(コーティング層)を形成した。次に、ライン幅50μmとなる格子パターンのネガフィルムを用い、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が200mJ/cm<sup>2</sup>となるように露光した。その後、液温30℃のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1重量%水溶液を用いて、現像を行い、水洗した。最後に、空気中にて450℃で30分保持した後、さらに昇温し、530℃で30分間焼成して隔壁の形成された基板を作製した。得られた基板について試験した結果を表1に示す。本発明のように、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d)を付加させた共重合樹脂を使用すると、硬化後の樹脂のガラス転移点が高くなり、高精度の隔壁が得られるのに対して、グリシジルメタクリレートのような脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物(d')のみを付加させた共重合樹脂を使用すると、解像度が不充分である。

【0042】なお、表中の評価基準は以下の通りである。

指触乾燥性：乾燥終了後、指触によるタックを調べ、次の基準で評価した。

○：タックが無い物

△：ややタックがある物

×：タックがある物

感度：ストーファー社の21段ステップタブレットを使

用して評価した。

保存安定性：1時間：

○：増粘が10%未満

△：増粘が10%以上30%未満

×：増粘が30%以上

保存安定性：1時間経過後と24時間経過後の粘度変化

○：増粘が30%未満

△：増粘が30%以上50%未満

×：増粘が50%以上

現像性：

○：ラインが安定に残り、ライン間にペーストの残りの無い状態

\*△：ラインの剥がれが全体の10%未満あるいはライン間に現像残りが若干ある状態

×：ラインの剥がれが10%以上あるいはライン間に現像残り（透過光による観察で不透明）がある状態

焼成後ライン形状：

○：リブの断面形状に於いて反り、剥がれの無い状態

△：リブの断面形状に於いて若干の反り、10%未満の剥がれのある状態

×：リブの断面形状に於いて反り、10%以上の剥がれのある状態

【0043】

【表1】

表1

	組 成 物			
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
樹脂 (A)	(A-1) 100	(A-2) 100	(A-3) 100	(A-4) 100
光重合性モノマー <sup>1)</sup> (C-1)	50	50	50	50
光重合開始剤 <sup>2)</sup> (B-1)	10	10	10	10
希釈溶剤 <sup>3)</sup> (D-1)	100	100	100	100
黒色顔料 (H-1)	30	30	30	30
ガラスフリット (E-1)	450	450	450	450
リン酸化物 <sup>4)</sup> (F-1)	6	6	6	6
セラミック粉末 <sup>5)</sup> (G-1)	250	250	250	250
評価結果				
指触乾燥性	○	○	○	×
感度	7	7	6	4
保存安定性 (1 hr) (24 hr)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
現像性	○	○	△	△
焼成後のライン形状	○	○	○	△

1) ベンダエリスリトールトリアクリレート

2) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン

3) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

4) 亜リン酸 5) アルミナ

【0044】

※プラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁

【発明の効果】本発明によれば、作業環境の悪化等の問題もなく、フォトリソグラフィ技術により、大面積の※

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード\* (参考)

C 0 8 L 101/08

C 0 8 L 101/08

4 J 1 0 0

C 0 9 C 1/00

C 0 9 C 1/00

5 C 0 2 7

C 0 9 D 133/06

C 0 9 D 133/06

5 C 0 4 0

G 0 3 F 7/027

5 1 5

G 0 3 F 7/027

5 1 5

5 C 0 9 4

G 0 9 F 9/30

3 2 4

H 0 1 J 9/02

11/02

G 0 9 F 9/30

B

3 2 4

H 0 1 J 9/02

F

11/02

B.

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB14 AB20

AC01 AD01 BC13 BC31 BC83

BC84 BC86 BC92 CA00 CC03

CC08 CC12 CC20 FA17 FA29

4J002 BG011 BG012 BG041 BG042

BG051 BG052 BG071 BG072

BG131 BG132 CH053 CK023

DE090 DE110 DE140 DE180

DH029 DK008 DL008 DM000

DM008 EE036 EE056 EH077

EH157 EU056 EV316 EW049

FD090 FD143 FD147 FD156

GP03 HA08

4J011 QA23 QA24 QA34 QB03 QB16

SA02 SA12 SA16 SA17 SA21

SA32 SA34 SA54 SA63 SA64

SA82 TA03 TA06 TA07 TA08

UA01 UA02 VA01 WA01

4J037 AA08 AA15 AA19 AA30 CA22

CB22 CC16 CC23 DD04 DD19

DD23 EE12 EE24 EE26 FF05

4J038 CG031 CG141 CJ131 FA012

FA212 FA231 GA03 HA216

HA416 KA04 KA06 KA08

MA14 PA17

4J100 AL03P AL08P AL08Q AL09P

BA02P BA03H BA04P BA06P

BA08P BA15Q BA16Q BA21Q

BC04H BC07H BC43Q CA04

CA31 DA01 DA29 DA31 HA62

HC39 HC50

5C027 AA09

5C040 GF18 GF19 JA15 KA04 KA09

KA11 KA16 KB03 MA23 MA25

MA26

5C094 AA00 AA05 AA14 AA42 AA43

BA31 CA19 EC03 EC04 FA01

FA02 FB01 FB02 FB15 GB10

JA20